UEBER DIE

BROMADDITIONSPRODUCTE DER CROTONSÄUREN UND DER METHACRYLSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

CARL KOLBE

AUS LEIPZIG.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1882.

Nachstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Fittig im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Strassburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für den Rath und Beistand, welchen er mir bei dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen, meinen wärmsten Dank aus.

Die beiden sogenannten Crotonsäuren, die feste normale, und die flüssige Isocrotonsäure, sowie die isomere Methacrylsäure sind seit ihrer Entdeckung öfter Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen und namentlich in der letzten Zeit mehrfach auf ihr Verhalten gegen Halogenwasserstoff aufmerksam geprüft worden.

So haben zuerst Hemilian[1]) und bald darauf Alberti[2]) die beiden Crotonsäuren in dieser Beziehung untersucht, und später hat dann Engelhorn[3]) auch die Methacrylsäure einer näheren Betrachtung daraufhin unterzogen.

Alle jene Versuche, welche in der Hoffnung angestellt waren, Aufklärung über die Constitution der erwähnten Säuren zu erhalten, haben indessen kein vollkommen befriedigendes Resultat geliefert. Zwar weiss man, dass die Crotonsäuren zur normalen Buttersäure, die Methacrylsäure zur Isobuttersäure in nächster Beziehung stehen, aber ob die für die Crotonsäuren aufgestellten Formeln den richtigen Ausdruck für ihre Constitution bieten, ist doch wohl immer noch eine offene Frage, und ebenso lassen sich die bisher bezüglich der Methacrylsäure beobachteten Thatsachen, namentlich die Bildung von β-Bromisobuttersäure durch Einverleibung der Elemente von Bromwasserstoff, sowohl durch die von Frankland, als durch die von Fittig aufgestellte Ansicht erklären.

Frankland[4]), welcher die Methacrylsäure aus Oxyisobuttersäure durch Entziehung von Wasser erhalten hatte,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **174**, 322.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **1876**, S. 1194.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **200**, 65.
[4]) Das. **136**, 12.

fasste dieselbe als α-Methylacrylsäure auf und gab dieser Vorstellung folgenden symbolischen Ausdruck:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\text{-}COOH. \\ || \\ CH_2 \end{array}$$

Das chemische Verhalten der Methacrylsäure lässt jedoch noch eine andere Deutung ihrer Constitution zu. Ihre Neigung, sich zu polymerisiren, ihr leichter und glatter Uebergang in Isobuttersäure, wodurch sie sich so wesentlich von den beiden isomeren Crotonsäuren unterscheidet, sowie endlich ihre Bildung aus Citrabrombrenzweinsäure machten es wahrscheinlich, dass, wie in der Citraconsäure, so auch in der Methacrylsäure ein Kohlenstoffatom zweiwerthig fungire, dass dasselbe zwei freie Valenzen habe, welche Vorstellung Fittig[1]) durch die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ =CH \end{array}$$

zur Anschauung brachte.

Da es nicht möglich war, mit den bisher gesammelten Erfahrungen die eine oder die andere Ansicht zu begründen, so unternahm ich es, auf Veranlassung des Herrn Prof. Fittig, das Verhalten der Methacrylsäure gegen Brom, und die Eigenschaften der durch Vereinigung beider entstehenden Dibromisobuttersäure zu studiren, in der Hoffnung, vielleicht Thatsachen herbeizuschaffen, welche es ermöglichten, einen Einblick in die Constitution der Methacrylsäure zu erzielen.

Im Anschluss daran habe ich noch die Untersuchung der aus den Crotonsäuren durch Addition von Brom resultirenden Dibrombuttersäuren übernommen, um die bisher nur sehr spärlichen Notizen hierüber zu ergänzen.

Darstellung der Methacrylsäure.

Nach den Versuchen von Engelhorn[2]) verwandelt sich die Bromisobuttersäure durch Behandeln mit Barythydrat

[1]) Ann. Chem. Pharm. **188**, 103.
[2]) Das. **200**, 68.

nicht vollständig in Oxyisobuttersäure, sondern sie erleidet dabei theilweise eine Spaltung in Bromwasserstoffsäure und Methacrylsäure. Da nicht weniger als 38 pCt. der Bromisobuttersäure eine derartige Spaltung erleiden sollen, so schien jenes Verhalten ein geeignetes Verfahren an die Hand zu geben, grössere Mengen von Methacrylsäure darzustellen. Zu dem Zwecke wurde Bromisobuttersäure, erhalten durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Isobuttersäure und Brom in zugeschmolzenen Röhren, in einem geräumigen Kolben mit Barythydrat in grossem Ueberschusse gekocht, nach Beendigung der Reaction die gebildete Methacrylsäure durch Salzsäure frei gemacht, und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Dieselbe wurde unter jeweiliger Ersetzung des verdampften Wassers so lange fortgesetzt, bis keine Säure mehr überging, das Destillat darauf mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und das Kalksalz zur Trockne verdampft. Die erhaltene Menge desselben war aber ganz ausserordentlich gering, und auch bei weiteren Versuchen, die Methacrylsäure auf diese Weise darzustellen, konnte niemals, trotz der grössten Vorsicht, eine bessere Ausbeute erreicht werden. Die Ursache dieses negativen Ergebnisses wurde bald erkannt in dem Auftreten einer festen, weissen, amorphen Substanz, welche sich in dem Destillationsgefäss abschied, sobald Salzsäure, wenn auch noch so verdünnte, zugesetzt wurde, um die Säure aus dem Barytsalze frei zu machen. Diese amorphe Masse erwies sich als das Polymerisirungsprodukt der Methacrylsäure, welches schon früher von Prehn[1]) aufgefunden und von Engelhorn[2]) näher untersucht worden ist. Nach deren Angaben besitzt die Methacrylsäure die Eigenschaft, sich zu polymerisiren, in hohem Grade. Für sich allein stehen gelassen, erleidet sie jene Umwandlung erst nach längerer Zeit, in Gegenwart von concentrirter Salzsäure jedoch erstarrt sie sehr schnell zur festen amorphen Substanz. Da ich bei allen Versuchen die Anwendung concentrirter Säure vermieden habe, so bleibt die Annahme nicht ausgeschlossen,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **188**, 42.
[2]) Das. **200**, 70.

dass schon während der Bildung des methacrylsauren Baryts aus der Bromisobuttersäure sich das Salz der polymerisirten Säure bildet. Dass in der That nicht nur die freie Säure, sondern auch ihre Salze die Fähigkeit besitzen, sich zu polymerisiren, zeigt das Verhalten des Kalksalzes, welches, frisch bereitet, beim Ansäuern die ganze Methacrylsäure als Oel abgab, dagegen nach etwa zweimonatlichem Stehen nur noch ungefähr die Hälfte lieferte, während der andere Theil sich in fester Form abschied.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, auf diese Weise Methacrylsäure zu erhalten, wurde ein anderer Weg zu ihrer Darstellung eingeschlagen. Am besten eignet sich dazu das Verfahren von Fittig und Prehn[1]), welches auf der Eigenschaft der Citrabrombrenzweinsäure beruht, durch Behandeln mit Alkalien unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure in Methacrylsäure überzugehen. Das zur Darstellung von Citrabrombrenzweinsäure verwandte Citraconsäureanhydrid wurde nach der Angabe von Fittig bereitet und darauf mit dem $1^1/_2$—2fachen Volumen bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Schon nach wenigen Tagen erstarrte die Lösung zu einer Masse von harten, glänzenden Krystallen der Citrabrombrenzweinsäure, welche nach dem Absaugen direct auf Methacrylsäure verarbeitet wurde. Um diese zu erhalten, braucht man die Citrabrombrenzweinsäure nur kurze Zeit mit überschüssigem kohlensauren Natron aufzukochen und darauf die Flüssigkeit, nach Zusatz von Salzsäure, so lange zu destilliren, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, das Kalksalz zur Trockne verdampft und in einem engen langen Reagensglas mit mässig concentrirter Salzsäure (gleiche Volume Wasser und Säure) übergossen. Die Methacrylsäure schied sich vollständig als leichtes Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, von welcher sie schnell abgehoben und direct zur Bereitung der Dibromisobuttersäure verwandt wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **188**, 42.

Darstellung der Dibromisobuttersäure.

Zu einer in einem Kölbchen abgewogenen und in Schwefelkohlenstoff gelösten Menge von Methacrylsäure wurde nach und nach unter häufigem Umschütteln und guter Abkühlung die berechnete Menge von Brom, welches gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst war, zugetröpfelt. Im Anfang verschwand die Farbe des Broms sofort, später langsamer, und zuletzt entfärbte sich die Flüssigkeit gar nicht mehr. Bromwasserstoff trat nicht, oder nur in ganz verschwindender Menge auf. Nach 24stündigem Stehen in einem verschlossenen Gefäss wurde dessen Inhalt in eine offene niedrige Schale gegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei schied sich das Dibromid in grossen langen Prismen aus, welche, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bei 48° schmolzen. Von der Reinheit der erhaltenen Verbindung überzeugten mich folgende Brombestimmungen:

I. 0,2384 Grm. Säure gaben 0,3673 Grm. AgBr.
II. 0,2814 „ „ „ 0,4295 „ „

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_4	48	19,51	—	—
H_6	6	2,44	—	—
O_2	32	13,00	—	—
Br_2	160	65,04	65,56	64,92
	246	99,99		

Verhalten der Dibromisobuttersäure gegen Wasser.

Zur Zersetzung des Dibromids wurde 1 Theil desselben mit 10 Thln. Wasser in einem Kolben übergossen und, da in der Kälte keine Einwirkung stattfand, am Rückflusskühler erhitzt. Beim Sieden der Flüssigkeit trat unter heftiger Kohlensäureentwickelung eine Zersetzung der Säure ein, und zugleich machte sich ein eigenthümlicher, an Aldehyd erinnernder Geruch bemerkbar. Die anfänglich gehegte Vermuthung, dass sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet haben könnten, erwies sich bald als irrthümlich, denn

Brom, durch welches das Gas geleitet worden war, löste sich hernach vollständig in Natronlauge auf, und auch in ammoniakalischer Silberlösung bewirkte das Gas keine Fällung. Da der am Ende des Kühlapparates auftretende Geruch indess befürchten liess, dass die heftig entweichende Kohlensäure flüchtige Substanzen mit sich fortreissen könnte, so wurde bei späteren Versuchen zur Vermeidung jeglichen Verlustes am Ende des Kühlers ein mit Wasser gefüllter Liebig'scher Kaliapparat angebracht.

Als mit dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung die Reaction ihr Ende erreicht hatte, wurde mit dem Kochen aufgehört. Die Flüssigkeit, welche ganz farblos geblieben war, und in der sich reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure nachweisen liessen, hatte einen durchdringenden, erstickenden Geruch angenommen, welcher an den charakteristischen Geruch des Propionylaldehyds erinnerte.

Zur Untersuchung der Zersetzungsprodukte wurde, nach Vereinigung des Inhalts des Kaliapparates mit demjenigen des Kolbens, zunächst ein kleiner Theil, ungefähr 15 Ccm. von der Lösung abdestillirt und das saure Destillat mit Soda neutralisirt, darauf das Ganze nochmals destillirt, bis ungefähr die Hälfte übergegangen war, und dann das Uebergegangene mit geglühter Potasche übersättigt. Dabei schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel ab, welches abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Die Quantität desselben war aber so gering, dass sie zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Ich werde weiter unten auf diesen Körper, welcher auf andere Weise in etwas grösserer Menge entsteht, zurückkommen.

Da sich herausgestellt hatte, dass bei der Reaction eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure entstanden war, so wurde die nach dem Abdestilliren des eben erwähnten Oels zurückgebliebene Flüssigkeitsmenge weiter der Destillation unterworfen, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirte. Das aus dem Destillate mittelst kohlensauren Kalks dargestellte Kalksalz krystallisirte nach dem Eindampfen beim Erkalten in feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem viel leichter löslich waren.

Dasselbe Verhalten zeigte auch die freie Säure. In wenig heissem Wasser aufgelöst, krystallisirte sie daraus in langen weissen Nadeln, welche bei 63° schmolzen. Eine Prüfung auf Brom ergab die Anwesenheit desselben, und so konnte es, da alle Eigenschaften der Säure dafür sprachen, nicht zweifelhaft sein, dass sie mit der aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure entstehenden Brommethacrylsäure identisch sei. Nach den Untersuchungen von Fittig und Krusemark[1]) erhält man jedoch bei der Zersetzung der Mesadibrombrenzweinsäure zwei isomere Brommethacrylsäuren, welche sich nur wenig durch ihren Schmelzpunkt, wohl aber durch die verschiedene eigene Löslichkeit, sowie auch namentlich durch die der Kalksalze unterscheiden. Zudem krystallisirt das Salz der schwerer löslichen Säure mit 3 Molekülen Wasser, während das andere deren nur 2 enthält.

Die ausserordentlich geringe Menge von Brommethacrylsäure, welche ich aus der Dibrombuttersäure erhalten hatte, machte ein näheres Eingehen auf dieselbe nicht möglich. Um aber wenigstens zu untersuchen, welche von den beiden isomeren Säuren sich gebildet hatte, so wurde das Kalksalz dargestellt und davon eine Wasser- und Kalkbestimmung gemacht.

0,1308 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0170 Grm. Wasser und gaben 0,0417 Grm. SO_4Ca.

	Berechnet.		Gefunden.
C_8	96	22,75	—
H_8	8	1,89	—
Br_2	160	37,91	—
O_4	64	15,16	—
Ca	40	9,48	9,32
$3H_2O$	54	12,79	12,99
	422	99,98	

Aus diesen Zahlen erhellt, dass das analysirte Kalksalz dasjenige der gewöhnlichen Brommethacrylsäure ist, deren Entstehung aus der Dibromisobuttersäure sich aus folgender Gleichung ergiebt:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **206**, 1.

$C_3H_5Br_2COOH = C_3H_4BrCOOH + HBr.$

Zur Untersuchung der etwa entstandenen nicht flüchtigen Verbindungen wurde die Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren der Brommethacrylsäure zurückgeblieben war, auf ein kleines Volum eingedampft und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb in ziemlich beträchtlicher Menge eine gut krystallisirende Säure, welche sich nicht in Schwefelkohlenstoff noch in Chloroform, wohl aber in heissem Benzol auflöste, woraus sie beim Erkalten in feinen, zu Gruppen vereinigten weissen Nadeln anschoss. Der Schmelzpunkt dieser als bromhaltig befundenen Säure lag bei 100°—101°. Die Elementaranalyse und Brombestimmungen ergaben Zahlen, welche auf eine Säure von der Zusammensetzung $C_4H_7O_3Br$ genau passten.

I. 0,2545 Grm. Säure gaben 0,2524 Grm. CO_2 u. 0,0991 Grm. H_2O.
II. 0,2742 „ „ „ 0,2743 „ „ „ 0,100 „ „
III. 0,1821 Grm. Substanz gaben 0,1784 Grm. CO_2 und 0,0632 Grm. H_2O.
IV. 0,2527 Grm. Säure lieferten 0,2552 Grm. AgBr.
V. 0,2611 „ „ „ 0,2675 „ „

	Berechnet für $C_4H_7O_3Br$.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_4	48	26,23	27,03	27,24	26,30	—	—
H_7	7	3,82	4,32	4,04	3,84	—	—
Br	80	43,72	—	—	—	42,97	43,58
O_3	48	26,23	—	—	—	—	—
	183	100,00					

Analyse I, II und IV waren mit einer Substanz angestellt, welcher noch eine ganz geringe Menge einer Verunreinigung anhaftete, die erst nach vielfachem Umkrystallisiren ganz entfernt werden konnte, und die auch anfänglich einen etwas niedriger liegenden Schmelzpunkt beobachten liess.

Ich komme auf diese Verunreinigung weiter unten (S. 15) zurück.

Wie man sieht, entsprechen die gefundenen Zahlen genau einer Säure von der Zusammensetzung der Bromoxybuttersäure, welche aus der Dibromisobuttersäure durch Austausch des einen Bromatoms gegen Hydroxyl entstanden ist.

$C_3H_5Br_2COOH + H_2O = C_3H_5(OH)BrCOOH + HBr.$

Versuche, Salze dieser Säure darzustellen, scheiterten daran, dass sie in Berührung mit Basen, schon bei gelindem Erwärmen, sich sofort unter Bildung von Brommetall zersetzt. Viel beständiger ist sie gegen Wasser. Erst nach längerem Kochen findet, wie an der Bildung von Bromwasserstoffsäure zu bemerken, eine allmähliche, aber nie vollständige Zersetzung statt.

Um zu erfahren, in welcher Richtung diese verlaufe, welche Körper dabei entstehen, namentlich auch, um zu untersuchen, ob die Bromoxysäure nur ein intermediäres Produkt bei der Entstehung des flüchtigen neutralen Körpers und der Brommethacrylsäure sei, wurde ein Theil der erhaltenen Säure, gerade so wie die Dibromisobuttersäure, am Rückflusskühler mit vorgelegtem Kaliapparat längere Zeit mit Wasser gekocht. Nach achtstündiger Dauer wurde das Kochen unterbrochen und ein kleiner Theil der Flüssigkeit abdestillirt. Auf Zusatz von entwässertem kohlensauren Kali zum Destillat schied sich keine Spur des neutralen Körpers ab, und eben so wenig hatte sich, wie die vollkommen neutrale Reaction des Destillates ergab, Brommethacrylsäure gebildet. Der eingeengte Rückstand gab, mit Aether ausgezogen, an diesen den grössten Theil der angewandten Säure wieder ab, jedoch war derselbe in noch höherem Grade als vorher durch eine schmierige schwarze Substanz verunreinigt.

Wenn durch diesen Versuch nun auch erwiesen ist, dass die Bromoxyisobuttersäure unabhängig von den beiden anderen Körpern, dem neutralen Oel und der Brommethacrylsäure, sich aus der Dibromisobuttersäure bildet, und für das Entstehen derselben ohne Bedeutung ist, so konnte andererseits doch nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden, in welcher Weise die Zersetzung, welche, nach dem Auftreten ziemlicher Mengen von Bromwasserstoffsäure zu urtheilen, doch eingetreten sein musste, verlaufen war. Analoge Verhältnisse, welchen wir später bei der aus Crotonsäure entstehenden Dibrombuttersäure begegnen werden, machen es wahrscheinlich, dass die Bromoxybuttersäure nur ein Zwischenprodukt bei der Bildung einer Dioxybuttersäure ist, und dass die Verunreinigung, welche der Bromoxysäure so hartnäckig anhaftet, auf

eine Beimengung von Dioxybuttersäure zurückgeführt werden muss.

Reduction der Bromoxyisobuttersäure durch nascirenden Wasserstoff.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Bromoxyisobuttersäure gegen nascirenden Wasserstoff wurde sie in einer Flasche mit viel Wasser gelöst, und nach und nach unter guter Abkühlung ein grosser Ueberschuss von Natriumamalgam eingetragen. Von Zeit zu Zeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, um die Einwirkung der entstehenden Natronlauge zu verhindern. Als die Wasserstoffentwickelung völlig aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abfiltrirt, mit Schwefelsäure übersättigt und auf ein kleines Volum eingedampft. Dieselbe gab an Aether eine in weissen Prismen krystallisirende Säure ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 78°—79° schmolz, und ganz die Eigenschaften der bekannten Oxyisobuttersäure hatte.

Eine Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,2374 Grm. Subst. gaben 0,3998 Grm. CO_2 u. 0,1676 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	46,15	45,91
H_8	8	7,69	7,83
O_3	48	46,15	—
	104	99,99	

Um die Identität mit der Oxyisobuttersäure zu beweisen, wurde ihr Zinksalz dargestellt. Dasselbe war in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirte mit 2 Molekülen Wasser in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen vollkommen in Uebereinstimmung mit den Angaben über die Eigenschaften des oxyisobuttersauren Zinks, so dass also die Entstehung der Oxyisobuttersäure durch Reduction der Bromoxyisobuttersäure ausser Zweifel ist.

0,3446 Grm. des Zinksalzes verloren bei 100° getrocknet 0,0408 Grm. H_2O und gaben 0,0915 Grm. ZnO.

	Berechnet.		Gefunden.
O_8	96	31,27	—
H_{14}	14	4,56	—
O_6	96	31,27	—
Zn	65	21,17	21,21
$2H_2O$	36	11,72	11,83
	307	99,99	

Zersetzung der Dibromisobuttersäure durch kohlensaures Natron.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Dibromisobuttersäure gegen Soda wurde ein Theil der Säure mit 10 Thln. Wasser in einem Kolben übergossen und darauf die berechnete Menge ganz reiner, entwässerter Soda zugesetzt, so dass auf 2 Mol. Säure 3 Mol. kohlensaures Natron kamen. Nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden, an welchem, wie bei der Zersetzung durch Wasser, wiederum ein mit Wasser gefüllter Kaliapparat angebracht war, um Verluste an flüchtigen Verbindungen zu vermeiden. Durch Erwärmen der Flüssigkeit im Wasserbade trat bei ungefähr 80° eine zweite heftige Gasentwickelung ein, welche erst nach Verlauf mehrerer Stunden aufhörte. Besondere Versuche ergaben auch hier, dass das entweichende Gas nur Kohlensäure war und keine Kohlenwasserstoffe beigemengt enhielt.

Nach Beendigung der Reaction und Vereinigung des Inhalts des vorgelegten Kaliapparates mit dem des Kolbens wurden genau so wie vorher etwa 15 Ccm. der Flüssigkeit abdestillirt, und diese, welche wiederum den erstickenden Geruch nach Propionylaldehyd besass, mit geglühter Potasche versetzt. Dabei schied sich eine ziemliche Menge einer Oelschicht auf der Oberfläche des Wassers ab, welche abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und mit der früher erhaltenen geringen Menge vereinigt wurde.

Schon in Berührung mit kohlensaurem Kali, und vollständig nach dem Trocknen, hatte die Substanz den Aldehydgeruch verloren, statt dessen den Geruch nach Aceton

angenommen. In der That zeigte sich bei der Destillation, dass die Hauptmenge aus Aceton und nicht aus dem isomeren Propionylaldehyd bestand. Zwar stellte sich das Thermometer zuerst einen Augenblick bei 48°, dem Siedepunkt des Propionylaldehyds, doch stieg es sehr rasch auf 58°, wo es bis gegen Ende constant stehen blieb; erst ganz zuletzt begann nochmals eine rasche Steigung der Quecksilbersäule bis über 120°.

Die bei 58° siedende Flüssigkeit wurde analysirt, wobei folgende Zahlen resultirten:

I. 0,1585 Grm. Subst. gaben 0,3504 Grm. CO_2 und 0,1588 Grm. H_2O.
II. 0,1393 „ „ „ 0,3087 „ „ „ 0,1388 „ „

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_3	36	62,07	60,31	60,44
H_6	6	10,34	11,10	11,05
O	16	27,58	—	—
	58	99,99		

Die Differenz der gefundenen und der berechneten Werthe rührt sehr wahrscheinlich noch von einer Spur Wasser her, welches trotz längeren Stehens der Flüssigkeit über Chlorcalcium nicht hat entfernt werden können. Wenn auch die Ergebnisse der Analysen nur annähernd auf die Zusammensetzung des Dimethylketons passen, so beweist doch der gefundene Siedepunkt, sowie die Eigenschaft des Körpers, sich mit saurem schwefligsauren Alkali sofort zu der bekannten krystallinischen Doppelverbindung zu vereinigen[1]), die Bildung des Acetons zur Genüge.

[1]) Durch diese Eigenschaft unterscheidet er sich von dem Propionylaldehyd, welches sich nach allen vorhandenen Angaben in saurem schwefligsauren Alkali nur auflösen soll, ohne Bildung eines krystallinischen Körpers. Dass indessen Propionylaldehyd, wenn auch nur in ganz geringer Menge, zu gleicher Zeit mit dem Aceton entstanden ist, geht hinlänglich aus dem unangenehmen, zu Thränen reizenden Geruch hervor, welcher anfänglich sich deutlich bemerkbar machte, aber nach Berührung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali sofort verschwand. Durch die Potasche ist das Aldehyd wahrscheinlich in eine polymere Modification übergeführt worden; man wird wohl nicht fehl gehen, wenn man die bei der Destillation

Die Entstehung des Acetons erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_3H_5Br_2COOH + H_2O = C_3H_6O + CO_2 + 2HBr.$$

Zur weiteren Untersuchung der bei der Zersetzung der Dibromisobuttersäure durch Soda etwa noch entstandenen Körper wurde die nach dem Abdestilliren des Acetons übrig gebliebene Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging auch jetzt wieder eine Säure über, aber in so verschwindender Menge, dass das aus ihr dargestellte Kalksalz nicht hinreichte, um eine Bestimmung davon zu machen. Doch darf man wohl annehmen, dass diese Säure dieselbe Brommethacrylsäure ist, welche bei der Zersetzung des Dibromids durch Wasser entsteht.

Nach vollständiger Entfernung der flüchtigen Säure wurde der Rückstand etwas eingedampft und mit Aether ausgezogen; es hinterblieb eine ölartige, zähflüssige Substanz, welche trotz mehrmaligen Behandelns mit Aether und selbst nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator nicht in fester Form erhalten werden konnte. Durch Behandeln mit Natriumamalgam erwies sie sich bromhaltig. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich, löste sie sich in heissem Benzol leicht auf, schied sich aber beim Abkühlen immer wieder in demselben zähen Zustande ab, und nur ein einziges Mal konnte zufälligerweise eine geringe Quantität in Krystallen erhalten werden, welche vollkommen denen der oben beschriebenen Bromoxybuttersäure glichen. Wahrscheinlich rührt der Mangel an Krystallisationsfähigkeit von einer grösseren Beimengung desselben Körpers her, dessen Gegenwart auch bei der durch Zersetzung des Dibromids mit Wasser erhaltenen Bromoxysäure zu bemerken war. Ob dieser Körper aber als eine Dioxyisobuttersäure aufgefasst werden kann, bleibt nur Vermuthung, da eine Isolirung desselben nicht möglich war.

---

des Acetons bei 120° übergehende Verbindung als ein derartiges Condensationsprodukt betrachtet. Ein näheres Studium derselben war bei deren geringer Menge unmöglich.

Wie sich aus den mitgetheilten Versuchen ergiebt, entstehen aus der Dibromisobuttersäure sowohl durch Behandeln mit Wasser, als mit Soda dieselben Produkte, nur hängt die Menge der sich bildenden Verbindungen davon ab, welches der beiden Zersetzungsmittel man anwendet. Denn während durch Kochen des Dibromids mit Wasser vorwiegend Bromoxybuttersäure entsteht, daneben noch Brommethacrylsäure und etwas Aceton nebst Propionylaldehyd, bildet sich Aceton in bedeutend grösserer Menge beim Behandeln des Dibromids mit kohlensaurem Natron, wogegen die Bromoxysäure etwas zurücktritt und die Brommethacrylsäure fast vollständig verschwindet.

Verhalten der Dibromisobuttersäure gegen Natronlauge.

Während das Dibromid gegen Wasser und Soda in der Kälte ziemlich beständig ist und erst beim Erwärmen eine Zersetzung erleidet, zeigt es gegen Natronlauge ein anderes Verhalten. Fügt man mässig concentrirte Natronlauge zu der Dibromisobuttersäure, so löst sich dieselbe unter Erwärmen darin auf. Um die Reaction zu vollenden, braucht man nur noch auf dem Wasserbade gelinde zu erwärmen. Dabei bemerkt man keine Gasentwickelung und eben so wenig den Geruch nach Aldehyd. Auf Zusatz von Salzsäure erstarrt plötzlich die ganze Masse breiartig. Ohne zu filtriren wurde darauf, nach Auflösen der Säure in viel Wasser, destillirt, und zwar unter zeitweiligem Ersetzen desselben so lange, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirte. Die rückständige, mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit gab an diesen nichts mehr ab. Ausser einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure hatte sich demnach nichts weiter gebildet. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt. Das so erhaltene Kalksalz krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser in den dem brommethacrylsauren Kalk eigenthümlichen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

0,3140 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0404 Grm. Wasser und gaben 0,1017 Grm. SO_4Ca.

Berechnet.		Gefunden.
Ca	= 9,48	9,52
$3\,H_2O$	= 12,79	12,86

Die freie Säure krystallisirte in weissen Nadeln. Sie schmolz bei 63° und eine Brombestimmung erwies ihre Identität mit der Brommethacrylsäure.

0,2504 Grm. Säure lieferten 0,2839 Grm. AgBr.

Berechnet.		Gefunden.
Br	= 48,48	48,16

Besonders mit dem Kalksalz angestellte Versuche ergaben, dass die Säure vollständig einheitlich, und dass ihr keine Spur der leicht löslichen Isobrommethacrylsäure beigemengt war. Das aus den letzten Mutterlaugen erhaltene Kalksalz zeigte durchaus die nämliche Krystallisation, und auch die hieraus erhaltene Säure erwies sich mit der zuerst erhaltenen identisch.

Um mit Sicherheit festzustellen, dass Brommethacrylsäure in der That das einzige Zersetzungsprodukt ist, wurde ein quantitativer Versuch angestellt. 5 Grm. Dibromisobuttersäure wurden, wie angegeben, mit Natronlauge behandelt, die Flüssigkeit nach dem Ansäuern destillirt, bis keine Säure mehr überging, und die erhaltene Säure in's Kalksalz übergeführt. Eingedampft und bei 100° getrocknet betrug die Menge desselben 3,6 Grm. Nach der Berechnung hätten 5 Grm. Dibromid 3,74 Grm. brommethacrylsauren Kalk liefern müssen. Hieraus erhellt, dass Dibrombuttersäure, mit Natronlauge zersetzt, quantitativ unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in Brommethacrylsäure übergeführt wird.

$$C_3H_5Br_2COOH + NaOH = C_3H_4BrCOOH + NaBr + H_2O.$$

Was nun die Frage betrifft, welche von den beiden für die Methacrylsäure aufgestellten Formeln den richtigsten Ausdruck für ihre Constitution bietet, so lässt sich eine Antwort leicht auf Grund der in vorstehender Untersuchung angeführten Thatsachen geben. Eine Methacrylsäure, welche nach der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ \| \\ CH \end{array}$$

zusammengesetzt ist, wird mit Brom voraussichtlich eine Dibrombuttersäure von dieser Constitution:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ CHBr_2 \end{array}$$

liefern. Die durch Austausch des einen Bromatoms gegen Hydroxyl resultirende Bromoxybuttersäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ CHBr(OH) \end{array}$$

würde dann durch nascirenden Wasserstoff nicht in die gewöhnliche bekannte Oxyisobuttersäure übergeführt werden, sondern in eine neue, bislang nicht dargestellte Säure[1]) von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH. \\ | \\ CH_2(OH) \end{array}$$

Die Thatsache jedoch, dass aus der Dibromisobuttersäure eine Oxysäure erhalten wird, welche nach allen ihren Eigenschaften mit der aus Aceton, sowie aus Oxalsäure hervorgehenden Oxyisobuttersäure genau übereinstimmt, macht die Annahme zweier freier Valenzen in der Methacrylsäure unwahrscheinlich.

Nimmt man dagegen an, dass die Methacrylsäure, wie folgende Formel ausdrückt,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\text{-}COOH. \\ || \\ CH_2 \end{array}$$

constituirt sei, so erhellt, dass durch Addition von Brom zunächst die Dibromisobuttersäure:

---

[1]) Eine solche Oxysäure scheint überhaupt nicht zu existiren. Versuche von Engelhorn, dieselbe aus der β-Bromisobuttersäure darzustellen, scheiterten daran, dass sie im Moment des Entstehens, unter Abspaltung von Wasser, in Methacrylsäure übergeht.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C\,Br\text{-}COOH, \\ CH_2\,Br \end{array}$$

dass aus dieser die Bromoxysäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C\,(OH)\text{-}COOH \\ CH_2\,Br \end{array}$$

und endlich die Oxyisobuttersäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C\,(OH)\text{-}COOH, \\ CH_3 \end{array}$$

hervorgeht, welche mit der Acetonsäure und Dimethoxalsäure identisch ist.

Dibrombuttersäure aus normaler Crotonsäure.

Die aus der normalen Crotonsäure durch Addition von Brom erhaltene Dibrombuttersäure ist schon früher Gegenstand der Untersuchung gewesen. Zuerst wurde sie von Körner[1]) dargestellt, welcher sie als eine schön krystallisirende, bei 90° schmelzende Substanz beschreibt. Durch Einwirkung von Alkalien wird nach ihm die Säure zersetzt, unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure, in Monobromcrotonsäure und einen bromirten Kohlenwasserstoff. Ueber letzteren, welchen er nicht analysirt hat, äussert er nur Vermuthungen und hält ihn für Monobrompropylen.

In neuester Zeit ist die Untersuchung dieser Dibrombuttersäure von Michaël und Norton[2]) wieder aufgenommen worden; doch haben dieselben sich nur darauf beschränkt, ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali zu prüfen, durch

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137,** 233.

[2]) Amer. chem. Journ. **1880,** S. 11; Ber. Berl. chem. Ges. **1881,** S. 1202.

welches das Dibromid vollständig in Monobromcrotonsäure übergeführt wird.

Da indessen die Versuche von Körner noch der Ergänzung bedürfen, so habe ich die Dibrombuttersäure einer neuen Prüfung unterzogen.

Die Crotonsäure, welche ich zur Darstellung der Dibrombuttersäure verwandte, war von F. C. Kahlbaum in Berlin bezogen und erwies sich durch ihren Schmelzpunkt, welcher bei 72° gefunden wurde, als vollkommen rein.

Zur Bereitung des Dibromids wurde nicht der von Körner angegebene Weg, Uebergiessen der Crotonsäure mit Brom und Umkrystallisiren aus Aether, eingeschlagen, sondern das Verfahren von Michaël und Norton befolgt, welches darin besteht, die Crotonsäure der Einwirkung von Brom in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff auszusetzen, dasselbe Verfahren, welches auch zur Darstellung der Dibromisobuttersäure gedient hatte.

Die berechnete Menge Brom wurde unter guter Abkühlung langsam zugetröpfelt. Auch hier entfärbte sich die Lösung anfangs sehr rasch, später langsamer, bis die Farbe des Broms zuletzt gar nicht mehr verschwand. Auftreten von Bromwasserstoff wurde nicht bemerkt. Nachdem das Brom ungefähr 24 Stunden mit der Säure in einem verschlossenen Gefässe in Berührung gewesen war, wurde der Inhalt in eine flache Schale gegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Sehr bald schieden sich reichliche Mengen einer in grossen durchsichtigen Prismen krystallisirenden Säure ab. Diese Prismen, welche dem monosymmetrischen System angehören, zeigen einige Aehnlichkeit mit den Formen des Gypses. Nach dem Abpressen und nochmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff war die Säure vollkommen rein. Ihr Schmelzpunkt liegt nicht, wie Körner angiebt, bei 90°, sondern in Uebereinstimmung mit den Angaben von Michaël und Norton bei 87°.

Brombestimmung:

0,2114 Grm. Substanz gaben 0,1851 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	19,51	—
H_6	6	2,44	—
O_2	32	13,00	—
Br_2	160	65,04	64,85
	246	99,99	

Zersetzung der Dibrombuttersäure mit Wasser.

1 Theil des Dibromids wurde in einem Kolben mit 10 Theilen Wasser übergossen und, da in der Kälte keine Einwirkung erfolgte, am Rückflusskühler gekocht. Beim Anwärmen des Gefässes ist grosse Vorsicht nöthig. Auf Zusatz von Wasser nämlich löst sich die Säure nicht auf, hat vielmehr die Eigenschaft, sobald sie in Berührung mit Wasser kommt, an den Wänden des Kolbens festzukleben, infolge dessen bei zu raschem Erhitzen das Glasgefäss leicht springt. Auch von warmem Wasser wird die Säure nur schwer gelöst. Sobald ihre Schmelztemperatur erreicht ist, wird sie ölig, und in diesem Zustande bleibt sie so lange, bis die Flüssigkeit siedet. Erst dann findet allmählich Lösung statt, und zu gleicher Zeit beginnt, wie an der heftigen Entwickelung von Kohlensäure zu bemerken, die Zersetzung. Bis zu deren Vollendung beansprucht diese Dibrombuttersäure viel längeres Kochen, als die Dibromisobuttersäure, und selbst nach mehrstündiger Dauer desselben scheidet sich beim Erkalten immer noch ein Theil des Dibromids als Oel aus.

Auch bei diesen Versuchen wurde, um Verluste an flüchtigen Verbindungen zu vermeiden, am oberen Ende des Kühlers ein mit Wasser gefüllter Kaliapparat angebracht. Ein eigenthümlicher, knoblauchartiger Geruch, welcher trotz dieser Vorrichtung noch immer zu bemerken war, liess vermuthen, dass sich Kohlenwasserstoffe, vielleicht Propylen oder Allylen, gebildet haben möchten. Indessen ergab eine Prüfung auf letzteres mittelst ammoniakalischer Silberlösung die völlige Abwesenheit desselben, wogegen beim Durchleiten des Gases durch Brom Entfärbung desselben eintrat, was auf die Gegenwart eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes schliessen

lässt. Deshalb wurde bei späteren Versuchen mit dem ersten Kaliapparat immer noch ein zweiter, mit Brom gefüllter, verbunden; indessen war die Menge des dabei entstehenden Bromids so gering, dass sie zur Untersuchung nicht ausreichte. Da durch Behandeln der Dibrombuttersäure mit Soda die neue Verbindung in grösserer Menge entsteht, so werde ich auf dieselbe weiter unten zurückkommen.

Zur Untersuchung der anderen bei der Reaction aufgetretenen Zersetzungsprodukte wurde von der Flüssigkeit, in welcher sich viel Bromwasserstoffsäure nachweisen liess, zunächst wiederum ein kleiner Theil, etwa 15 –20 Ccm., abdestillirt. Auf dem Boden des vorgelegten Gefässes sammelten sich einige Tropfen eines noch bromhaltigen Oeles, auf welches auch erst später zurückgekommen werden soll, da die durch Zersetzung des Dibromids mittelst Wasser erhaltene geringe Menge ein eingehendes Studium desselben nicht gestattete.

Die über den Oeltröpfchen befindliche Flüssigkeit, welche sauer reagirt, wurde abgehoben und mit der durch weitere Destillation erhaltenen Säure vereinigt. Das gesammte Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, auf ein kleines Volum eingedampft, mit Salzsäure versetzt und die freie Säure mit wenig Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten sie in kleinen weissen Nadeln zurückblieb. Zu ihrer Reinigung wurde sie aus Wasser umkrystallisirt. In kaltem Wasser schwer löslich, löst sie sich in heissem ziemlich leicht, und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln. Ist die Säure jedoch in zu wenig Wasser gelöst worden, so scheidet sie sich zuerst als Oel ab, welches nach und nach zu Krystallen erstarrt, die dann immer noch etwas dunkel gefärbt erscheinen und einen erheblich tiefer liegenden Schmelzpunkt zeigen. Letzterer Umstand mag wohl für Körner die Veranlassung gewesen sein, die so erhaltene Monobromcrotonsäure mit der aus Citradibrombrenzweinsäure dargestellten Säure, der Monobrommethacrylsäure, für identisch zu halten. Ganz rein schmilzt die Säure bei 90°. Michaël und Norton geben 92° an.

I. 0,1690 Grm. Säure lieferten 0,1816 Grm. CO_2 u. 0,0419 Grm. H_2O.
II. 0,2284 „ „ gaben 0,2590 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_4	48	29,09	29,28	—
H_5	5	3,03	2,72	—
Br	80	48,48	—	48,16
O_2	32	19,39	—	—
	165	99,99		

Die nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säure zurückgebliebene Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volum eingedampft und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine ölige, sauer reagirende Substanz, welche trotz mehrwöchentlichen Stehens unter dem Exsiccator nicht erstarren wollte und auch aus keinem anderen Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten war. Auch Salze dieser bromhaltig befundenen Säure konnten nicht dargestellt werden, da sie sich in Berührung mit Basen schon bei gelindem Erwärmen, unter Abspaltung von Brommetall zersetzt. Eine Brombestimmung gab Zahlen, welche annähernd auf eine Säure von der Zusammensetzung der Bromoxybuttersäure passen. Sie ist also, gerade so wie die Bromoxyisobuttersäure, aus dem Dibromid durch Ersatz nur eines Bromatoms durch Hydroxyl entstanden.

$$C_3H_5Br_2COOH + H_2O = C_3H_5(OH)BrCOOH + HBr.$$

Die zur Brombestimmung angewandte Substanz war zuvor so lange unter dem Exsiccator getrocknet worden, bis ihr Gewicht constant blieb.

0,2724 Grm. Säure lieferten 0,1159 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_3H_5(OH)BrCOOH$.		Gefunden.
Br	= 43,71	42,83

Versuche, die Säure durch längeres Kochen mit Wasser von den ihr noch anhaftenden Verunreinigungen zu befreien, waren vergeblich. Mit Aether ausgeschüttelt, blieb sie immer wieder in dem öligen Zustande zurück. Es ist bemerkenswerth, dass die Quantität der so wiedergewonnenen

Säure sich beträchtlich vermindert hat, und zwar um so mehr, je länger die Substanz der Einwirkung des siedenden Wassers ausgesetzt war.

Um zu ermitteln, was aus der verlorenen Menge der Bromoxybuttersäure geworden, welche Zersetzung sie erlitten hat, wurde sie genau wie die aus der Dibromisobuttersäure erhaltene Bromoxysäure in einem Kölbchen 8 Stunden lang mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Aus der Bildung grosser Mengen von Bromwasserstoffsäure ergab sich, dass das Wasser auf die Säure eingewirkt hatte; indessen war bei der Reaction keine Kohlensäure aufgetreten und eben so wenig war ein Geruch nach Kohlenwasserstoffen bemerkbar. Die beim Destilliren übergehende Flüssigkeit reagirte neutral; Bromcrotonsäure war also nicht gebildet. Nach dem Ausziehen mit Aether und Verdunsten desselben hinterblieb nur etwa die Hälfte der angewandten Säure, die andere Hälfte hatte demnach eine Zersetzung erlitten, deren Produkte sich nicht mit Aether ausschütteln liessen und sich also noch in der rückständigen Flüssigkeit befinden mussten. Vermuthlich war die Bromoxybuttersäure durch Austausch auch des zweiten Bromatoms gegen Hydroxyl in eine Dioxybuttersäure übergeführt worden.

Die Isolirung derselben war wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure mit ziemlicher Schwierigkeit verknüpft. Nach einigen vergeblichen Versuchen erwies sich folgender Weg als zweckmässig. Die nach dem Ausschütteln mit Aether zurückgebliebene Flüssigkeit wurde zunächst mit kohlensaurem Blei neutralisirt, von dem gebildeten Chlorblei abfiltrirt und eingedampft. Da jedoch eine kleine Spur von Brom, trotz langen Digerirens mit kohlensaurem Blei nicht entfernt werden konnte, so wurde das Bleisalz wieder aufgelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei und Entfernen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Kochen der Flüssigkeit wurde diese dann so lange mit Silberoxyd in Berührung gelassen, bis eine herausgenommene Probe die vollständige Abwesenheit von Brom ergab. Aus dem so erhaltenen Silbersalz wurde gleichfalls wieder mittelst Schwefel-

wasserstoffs die freie Säure dargestellt, und diese durch kohlensauren Baryt in ihr Barytsalz übergeführt. Dieses blieb nach dem Eindampfen als eine feste, spröde, nicht krystallisirbare weisse Masse zurück, welche bei gelindem Erwärmen zähflüssig wurde und Wasser verlor. Nach vollständigem Verluste desselben bei 120° wurde sie wieder fest und glasig. Eine mit einer solchen Substanz angestellte Bariumbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2567 Grm. des Salzes lieferten 0,1597 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.		Gefunden.
C_8	96	25,60	—
H_{14}	14	3,73	—
O_8	128	34,13	—
Ba	137	36,53	36,58
	375	99,99	

Die Bromoxybuttersäure war also in der That durch Behandeln mit Wasser in Dioxybuttersäure umgewandelt worden, nach folgender Gleichung:

$$C_3H_5(OH)BrCOOH + H_2O = C_3H_5(OH)_2COOH + HBr.$$

Aus dem Barytsalz wurde die Säure durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure frei gemacht. Nach dem Eindampfen blieb ein etwas gelb gefärbter Syrup zurück, aus welchem sich nach einiger Zeit kleine verfilzte Nadeln abschieden, welche sehr zerfliesslich waren und deren geringe Menge ein näheres Studium nicht gestattete.

Verhalten der Dibrombuttersäure gegen kohlensaures Natron.

Die Zersetzung des Dibromids mit Soda wurde unter den S. 13 bei der Dibromisobuttersäure beschriebenen Bedingungen vorgenommen. Nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und im Wasserbade erwärmt. Der Kühler war auch jetzt wieder an seinem oberen Ende mit zwei Kaliapparaten versehen, von welchen der erste Wasser, der zweite Brom enthielt.

Als die Temperatur des Wasserbades ungefähr 80° er-

reicht hatte, begann eine zweite heftige Entwickelung von Kohlensäure, welche sehr lange andauerte und zu deren Beendigung zuletzt auf freiem Feuer erhitzt werden musste. Als keine Gasblasen mehr auftraten, wurde die Flüssigkeit erkalten lassen, und dann der Inhalt des ersten Kaliapparates mit dem Inhalte des Kolbens vereinigt. Darauf wurde die Flüssigkeit destillirt. Mit den ersten Tropfen ging ein schweres Oel über, welches auch schon vorher im Kolben zu bemerken war, und welches denselben eigenthümlichen Geruch besass, wie das durch Zersetzen mit Wasser erhaltene Produkt. Nach Abdestilliren von ungefähr 15—20 Ccm. war alles Oel übergegangen. Dasselbe wurde von dem überstehenden Wasser befreit, mit dem durch frühere Zersetzungen erhaltenen vereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. Sein Siedepunkt liegt constant zwischen 58°—59°.

Brombestimmung:

0,1756 Grm. Substanz lieferten 0,2718 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden.
C_3	36	29,75	—
H_5	5	4,13	—
Br	80	66,11	65,83
	121	99,99	

Durch die Analyse wurde der Beweis für die Richtigkeit der Vermuthung Körner's geliefert, dass das erhaltene Oel Monobrompropylen sei, und zwar ist es β-Brompropylen, wie sich durch einen Vergleich mit der Siedetemperatur des aus Propylenbromür durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhaltenen Bromids ergiebt, dessen Siedepunkt bei 59,5°—60° liegt, während das dabei gleichzeitig entstehende α-Monobrompropylen schon bei 48° siedet.

Die Bildung des Brompropylens erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_3H_5Br_2COOH = C_3H_5Br + CO_2 + HBr.$$

Da die im zweiten, Brom enthaltenden Kaliapparat beobachtete Entfärbung der ersten Kugel das Entstehen eines ungesättigten Körpers wahrscheinlich machte, so wurde zu dessen Untersuchung das überschüssige Brom mit verdünnter

Natronlauge entfernt, das so in ziemlicher Menge abgeschiedene Oel mit dem aus früheren Zersetzungen erhaltenen vereinigt, mehrmals mit Wasser gewaschen und darauf mit Chlorcalcium versetzt. Nach vollständigem Trocknen wurde das Produkt destillirt. Fast die gesammte Menge desselben ging bei 200° über.

I. 0,4360 Grm. der Substanz gaben 0,2103 Grm. CO_2 und 0,0800 Grm. H_2O.

II. 0,2771 Grm. gaben 0,5545 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_3	36	12,81	13,14	—
H_5	5	1,78	2,03	—
Br_3	240	85,40	—	85,16
	281	99,99		

Spricht schon der um 60° höher liegende Siedepunkt der Substanz gegen die Annahme einer Bildung von Propylenbromür (Siedep. 141,5°), so liefern jene Zahlen den weiteren Beweis dafür, dass der Körper kein solches ist, sondern ein durch directe Vereinigung des eben besprochenen Monobrompropylens mit Brom entstandenes Tribrompropan.

Dieses Tribrompropan ist schon früher von Reboul[1]) durch Einwirkung von Brom auf Monobrompropylen erhalten worden; die von ihm für dasselbe angegebene Siedetemperatur stimmt völlig mit der von mir beobachteten überein.

Die nach dem Abdestilliren des Monobrompropylens zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt und so lange destillirt, bis keine Säure mehr überging. Der im Kolben befindliche Rückstand wurde etwas eingedampft und mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten, wenn auch in geringerer Menge, dieselbe schmierige, nicht krystallisirbare Substanz zurückblieb, welche auch durch Zersetzen des Dibromids mit Wasser erhalten und als eine Bromoxybuttersäure erkannt worden ist.

Die in dem Destillat enthaltene Säure wurde in ihr

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **14**, 481.

Kalksalz übergeführt und aus diesem, wie S. 22 angegeben, die Säure rein dargestellt. Sie schmolz bei 90° und zeigte alle Eigenschaften der Monobromcrotonsäure.

0,1742 Grm. Säure lieferten 0,1976 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_3H_4BrCOOH$.	Gefunden.
Br	= 48,48	48,27

Die durch Zersetzen der Dibrombuttersäure mittelst Wasser oder kohlensauren Natrons erhaltenen Produkte sind hiernach identisch. In ersterem Falle entsteht in grösserer Menge Bromoxybuttersäure, im zweiten mehr Monobrompropylen, während von Monobromcrotonsäure sich in beiden Fällen gleiche Mengen bilden.

Ganz anders verhält sich die Dibrombuttersäure gegen Natronlauge, in welcher Hinsicht sie der Dibromisobuttersäure ähnelt. Auf Zusatz von mässig concentrirter Natronlauge findet eine beträchtliche Wärmeentwickelung statt, und nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade ist die Reaction vollendet. Ein Geruch nach Brompropylen ist dabei nicht zu bemerken. Setzt man nach dem Abkühlen Salzsäure zu, so erstarrt die ganze Masse plötzlich zu einem Krystallbrei. Ohne zu filtriren wurde derselbe in viel Wasser gelöst und dann destillirt. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und aus dem so erhaltenen Kalksalze, wie vorher, die Säure rein dargestellt. Diese schmolz wiederum bei 90° und glich in jeder Beziehung der schon mehrfach erwähnten Monobromcrotonsäure. Der nach dem Abdestilliren der Säure gebliebene Rückstand wurde etwas eingedampft, dann mit Aether ausgezogen, gab jedoch an diesen nichts mehr ab. Unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure war also als einziges Zersetzungsprodukt Monobromcrotonsäure gebildet.

$$C_3H_5Br_2COOH + NaOH = C_3H_4BrCOOH + NaBr + H_2O.$$

Der Process war demnach in gleicher Weise verlaufen, wie, nach den Angaben von Michaël und Norton, bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid.

Die vorstehend beschriebenen Versuche waren gerade zum Abschluss gebracht, als in dem 1. Heft der diesjährigen Berliner Berichte S. 49 eine kurze Notiz von Erlenmeyer und C. L. Müller erschien, welche über denselben Gegenstand handelte. Nach ihren Angaben soll die durch Behandeln der Dibrombuttersäure mit alkoholischem Kali entstehende Monobromcrotonsäure nicht eine einheitliche Säure sein, sondern ein Gemenge der α- und β-Verbindung. Sie haben die beiden Säuren vermittelst ihrer Kalisalze getrennt, von denen das eine in kaltem absoluten Alkohol leicht, das andere sehr schwer löslich war.

Um zu prüfen, ob auch die durch Zersetzung mittelst Wasser, Soda und Natronlauge erhaltene Monobromcrotonsäure aus den zwei isomeren Verbindungen bestehe, wurden die Versuche von Erlenmeyer und Müller mit der von mir erhaltenen Säure wiederholt. Jede der auf die drei verschiedenen Weisen dargestellten Säuren wurde durch genaues Neutralisiren mit kohlensaurem Kali in das Kalisalz übergeführt, und dieses, nach vollständigem Trocknen, mit absolutem Alkohol in der Kälte behandelt. Alle drei Salze lösten sich leicht darin auf; der geringe Rückstand, welcher nicht in Lösung ging, bestand aus einem nicht zu vermeidenden Ueberschuss an kohlensaurem Kali und gab, nach dem Ansäuern, an Aether keine Spur von Säure mehr ab. Die Monobromcrotonsäure war demnach völlig einheitlich.

Nach Erlenmeyer und Müller entsteht durch Einwirkung von Soda auf Dibrombuttersäure neben Brompropylen angeblich auch etwas Propionylaldehyd. Obgleich ich auf diese Verbindung, sowie auf Aceton von Anfang an meine Aufmerksamkeit gerichtet hatte, da es nahe lag, zu vermuthen, dass dieselben wie aus der Dibromisobuttersäure, so auch hier entstehen möchten, so ist es mir doch auf keine Weise gelungen, ihre Bildung bei jener Reaction nachzuweisen.

Das chemische Verhalten der vorstehend behandelten Dibrombuttersäure entspricht in vielen Beziehungen dem analog zusammengesetzter Verbindungen. Schon Körner hat darauf hingewiesen, dass nach den Angaben von Jaffé das

Bromadditionsprodukt der Angelicasäure, auf gleiche Weise behandelt, neben Kohlensäure einen bromirten Kohlenwasserstoff, nämlich Brombutylen liefere, eine Zersetzungsweise, die den Säuren mit zwei Atomen Brom überhaupt ziemlich allgemein eigenthümlich ist. Es möge hier nur an das Verhalten der Dibromzimmtsäure und der Dibromhydroäthylcrotonsäure erinnert werden. Durch Zersetzen mit Soda entsteht aus ersterer Bromstyrol, aus der anderen Bromamylen.

Zu der Dibromhydroäthylcrotonsäure steht die Dibrombuttersäure auch sonst noch in sehr naher Beziehung, insofern nämlich jede dieser Säuren die Eigenschaft hat, beide Bromatome leicht gegen Hydroxyl auszutauschen, während sie sich andererseits auch ähnlich der Dibromzimmtsäure verhält und nur ein Bromatom gegen Hydroxyl austauscht, wodurch die der Phenylbrommilchsäure analoge Bromoxybuttersäure entsteht.

Dibrombuttersäure aus Isocrotonsäure.

Die zur Darstellung dieser Dibrombuttersäure verwandte Isobuttersäure wurde genau nach der Vorschrift von Geuther[1]) bereitet.

Das Produkt der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Acetessigäther wurde in viel Wasser gegossen und die so erhaltenen beiden isomeren Chlorcrotonsäuren durch Destillation mit Wasserdämpfen von einander getrennt. Die aus dem Destillat gewonnene Chlorisocrotonsäure wurde mit viel Natriumamalgam versetzt und so lange damit in Berührung gelassen, bis eine starke Wasserstoffentwickelung die Beendigung der Reaction anzeigte. Nach dem Abgiessen vom Quecksilber wurde die Flüssigkeit etwas eingedampft, darauf angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten desselben blieb die flüssige Isocrotonsäure zurück, welche nach längerem Stehen unter dem Exsiccator direct zur Bereitung der Dibrombuttersäure verwandt wurde.

Da die Isocrotonsäure bekanntlich die Eigenschaft hat, bei höherer Temperatur in die feste normale Crotonsäure

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **3**, 431.

überzugehen, so war davon abgesehen worden, die Isocrotonsäure mittelst Destillation zu reinigen, um sicher zu sein, dass sie keine Spur der normalen Crotonsäure beigemengt enthalte.

Die Einwirkung des Broms auf die so erhaltene Säure wurde, wie bei den anderen Versuchen, in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff vorgenommen. Auch hier verschwand die Farbe des Broms anfänglich sehr rasch, bald aber entfärbte sich die Flüssigkeit gar nicht mehr, und gegen Ende trat sogar geringe Entwickelung von Bromwasserstoffsäure auf. Nachdem die Säure zwei Tage in einem verschlossenen Gefässe mit Brom in Berührung gewesen war, wurde der Inhalt des Gefässes, bei dessen Oeffnen wiederum etwas Bromwasserstoff bemerkbar war, ausgegossen und verdunsten lassen. Nach Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffs blieb neben einer dicklichen Flüssigkeit ein schön krystallisirender Körper zurück, welcher nach dem Absaugen und Abpressen zwischen Fliesspapier aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt wurde, woraus er in denselben prächtigen, gypsähnlichen Prismen anschoss, welche die aus der normalen Crotonsäure entstehende Dibrombuttersäure auszeichnen. Da die Säure auch bei derselben Temperatur: 87°, schmilzt, wie jene, so konnte an der Identität beider nicht gezweifelt werden. Zum Ueberfluss wurde das so erhaltene Dibromid noch durch Natronlauge zersetzt, um zu sehen, ob sich dabei dieselbe Monobromcrotonsäure bildet. Die Einwirkung wurde genau so wie zuvor (S. 28) angegeben, vorgenommen, und die abdestillirte Säure mittelst des Kalksalzes gereinigt. Die Säure schmolz wiederum bei 90° und erwies sich durch alle ihre Eigenschaften als Monobromcrotonsäure.

Die zähe Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des Dibromids erhalten wurde, konnte auch durch längeres Stehen unter dem Exsiccator nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Ihre geringe Menge machte eine Untersuchung nicht möglich.

Die Ergebnisse der in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Versuche sind, kurz zusammengefasst, folgende:

1) Die aus der normalen und aus der Isocrotonsäure durch Addition von Brom erhaltenen Dibrombuttersäuren sind identisch, während aus der Methacrylsäure eine isomere Verbindung, die Dibromisobuttersäure, entsteht.

2) Durch Zersetzen mit Wasser oder kohlensaurem Natron erhält man aus der Dibromisobuttersäure Aceton (neben etwas Propionylaldehyd), Brommethacrylsäure und Bromoxyisobuttersäure, dagegen aus der normalen Dibrombuttersäure: Monobrompropylen, Oxybrombuttersäure und Dioxybuttersäure.

3) Durch Behandeln mit Natronlauge wird sowohl der normalen, als der Dibromisobuttersäure Bromwasserstoffsäure entzogen unter Bildung von Bromcrotonsäure resp. Brommethacrylsäure.

Vita.

Ich, Carl Wilhelm Eduard Kolbe, bin am 27. September 1855 zu Marburg, als Sohn des Prof. Dr. Hermann Kolbe geboren. Meinen ersten Unterricht erhielt ich in Marburg von Privatlehrern. Als mein Vater Michaelis 1865 nach Leipzig übersiedelte, wurde ich daselbst in die Sexta des Thomasgymnasiums aufgenommen, welches ich Ostern 1875 mit dem Zeugniss der Reife verliess. In der Absicht, Chemie zu studiren, besuchte ich die Universität Leipzig. Nach Ablauf des ersten Semesters erfüllte ich meine einjährige Militärdienstpflicht in Kassel, und setzte dann meine akademischen Studien in Leipzig fort. Nachdem ich zuletzt zwei Jahre als Vorlesungsassistent am dortigen Universitätslaboratorium fungirt hatte, besuchte ich noch drei Semester die Hochschule zu Strassburg. Meine Lehrer an den beiden Universitäten waren die Herren Professoren: Biedermann, Credner, Fittig, Groth, Hankel, Kohlrausch, Kolbe, Kundt, Leuckart, v. Meyer, Roscher, Wiedemann, Wroblewski, Zirkel. Allen meinen Lehrern spreche ich hiermit meinen Dank aus.